

## METHOD OF FORMING FLUORIC RESIN FILM

Publication number: JP6069190

Publication date: 1994-03-11

Inventor: KUDO HIROSHI (JP)

Applicant: FUJITSU LTD (JP)

Classification:

- international: C23C14/16; C23C14/06; G03F7/004; G03F7/038; G03F7/38; G03F7/40; H01L21/027; H01L21/312; H01L21/768; H01L23/522; C23C14/16; C23C14/06; G03F7/004; G03F7/038; G03F7/38; G03F7/40; H01L21/02; H01L21/70; H01L23/52; (IPC1-7): H01L21/312; C23C14/16; H01L21/027; H01L21/90

- european: G03F7/004F; G03F7/038; G03F7/38; G03F7/40; G03F7/40D

Application number: JP19920222893 19920821

Priority number(s): JP19920222893 19920821

Also published as:

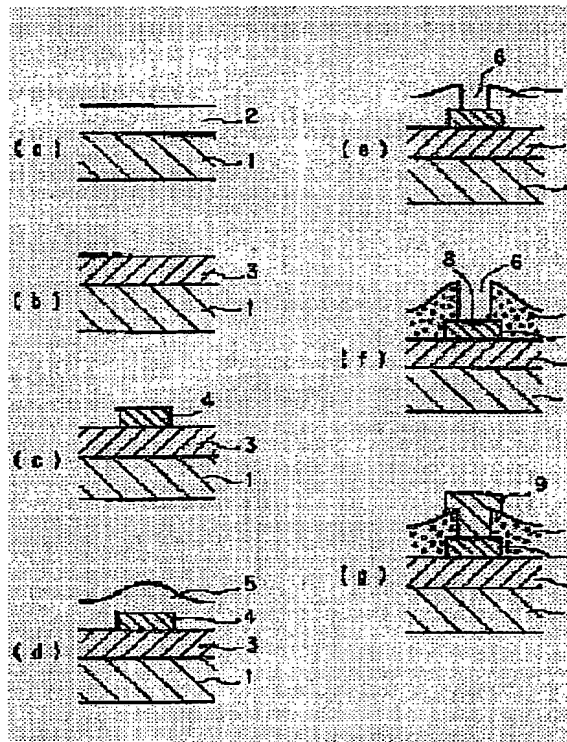
US5599654 (A)

Report a data error here

## Abstract of JP6069190

**PURPOSE:** To get a fluoric resin film as the insulating film for the wiring layer of a semiconductor element or a multichip module by exposing the photosensitive film on a substrate and developing it, and then, exposing it in fluoric gas atmosphere.

**CONSTITUTION:** Photosensitive resist OMR 2 is applied on a substrate 1, and is prebaked. Next, OMR2 is exposed to fluoric gas atmosphere so as to form a first insulating film 3. Next, Al is stacked by sputtering, and patterning is performed to form a first Al wiring 4. Next, photosensitive resist OMR 5 is applied and baked, and OMR 5 is exposed and developed using a mask pattern. Next, it is exposed to fluoric gas atmosphere again to get a second insulating film 7. Hereby, an insulating film excellent in induction property and heat resistance can be formed.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11)特許出願公開番号

特開平6-69190

(43)公開日 平成6年(1994)3月11日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/312	D	7352-4M		
C 2 3 C 14/16		9271-4K		
H 0 1 L 21/027				
21/00	S	7514-4M		
		7352-4M		
			H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
			審査請求 未請求	請求項の数4(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-222893

(22)出願日 平成4年(1992)8月21日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72)発明者 工藤 寛

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

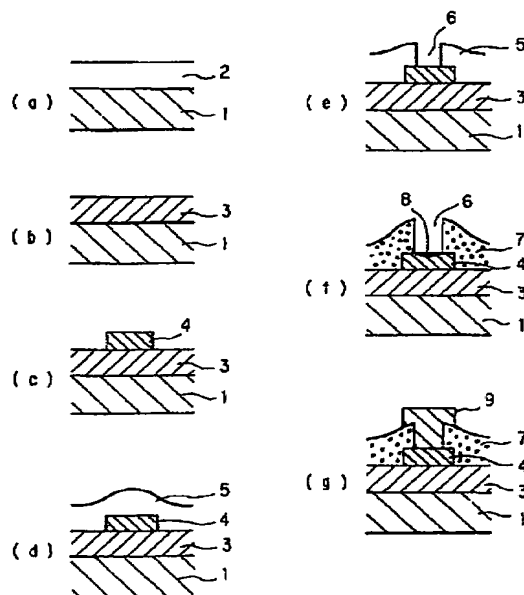
(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外2名)

(54)【発明の名称】 フッ素系樹脂膜の形成方法

(57)【要約】

【目的】 半導体装置及びマルチチップモジュールの多層配線における絶縁膜の誘電率、密着性、耐熱性の総合的向上を図る。

【構成】 感光性樹脂膜のパターニング工程の途中でフッ素ガス雰囲気曝してフッ素化する。あるいは非感光性樹脂膜であれば、フッ素ガス雰囲気曝してフッ素化した後、リソグラフィーでパターニングする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に感光性樹脂膜を形成し、該感光性樹脂膜を露光し現像した後に、該感光性樹脂膜をフッ素ガス雰囲気中に曝すことを特徴とするフッ素系樹脂膜の形成方法。

【請求項2】 基板上に感光性樹脂膜を形成し、該感光性樹脂膜を露光した後に、該感光性樹脂膜をフッ素ガス雰囲気中に曝し、続いて現像することを特徴とするフッ素系樹脂膜の形成方法。

【請求項3】 基板上に感光性樹脂膜を形成し、該感光性樹脂膜をフッ素ガス雰囲気中に曝した後に、該感光性樹脂膜を露光し現像することを特徴とするフッ素系樹脂膜の形成方法。

【請求項4】 基板上に高分子膜を形成した後に該高分子膜をフッ素ガス雰囲気中に曝し、続いてリソグラフィーにより該高分子膜をパターンニングすることを特徴とするフッ素系樹脂膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はフッ素樹脂膜の形成方法に係り、より詳しく述べると、半導体装置及びマルチチップモジュール(MCM)の多層配線層における絶縁膜の形成方法に関する。近年、半導体装置やMCMの高集積化、高速化の観点から、多層配線層における絶縁材料の見直しが活発化している。現在、半導体素子の絶縁材料にはSiO<sub>2</sub>が、MCMの絶縁材料にはポリイミドが用いられているが、それぞれ比誘電率が4.0(1MHz)、3.5(1MHz)と高いために伝送遅延時間やクロストークといった問題を悪化させている。前者に関して、信号配線の絶縁材料の比誘電率を $\epsilon$ 、光の速さをCとすると、伝送遅延時間 $t$ は $t = \sqrt{\epsilon}/C$ で表され、伝送遅延時間は絶縁材料の比誘電率の平方根に比例して遅くなり、これを短くするためには比誘電率の低い材料が必要となる。一方、後者は、配線層間の寄生容量に起因したものであり、寄生容量を小さくするためには、やはり比誘電率の低い材料が必要となる。SiO<sub>2</sub>、ポリイミドに代わる材料として、ベンゾシクロブタン(BCB)などが提案されているが、それでも比誘電率が2.70(1MHz)と高く、上記した問題を十分に緩和することは出来ない。

## 【0002】

【従来の技術】配線層における絶縁材料としては、比誘電率の低いフッ素系高分子が有望である。例えばポリテトラフルオロエチレン(P-TFE)の比誘電率は2.2(1MHz)と、有機材料の中では最も小さい。しかしながら、フッ素系高分子は一般に殆どの溶媒に溶けないために、通常の感光性樹脂の様なスピンコートやスプレーコートが出来ず、薄膜形成が困難である。スピンコートの出来るフッ素系高分子材料が一部で商品化されているが、密着性が乏しく加熱によって基板から剥離

してしまうという問題がある。特開平3-80541号公報においても、フッ素樹脂の成膜方法が提案されているが、この方法でも良好な密着性は期待出来ない。

【0003】また、プラズマ重合によりP-TFEの薄膜を形成する報告もあり、この方法は密着性が良いことが大きな特徴であるが、プラズマ重合膜は膜中に炭素の不飽和結合や炭素ラジカルを含んでいるために、耐熱性が悪く比誘電率も2.8(10kHz)程度のものしか得られていない。薄膜形成後に、フッ素プラズマ雰囲気中に曝して炭素の不飽和結合や炭素ラジカルを低減する方法が提案されているが(特開平3-62792号公報)、約0.30 $\mu$ m程度の極めて薄い表面のみしかフッ素化することができず、また、Fラジカルが樹脂のC-C結合までも切断してしまうので十分な耐熱性を有するフッ素樹脂を得ることが出来ない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、半導体素子やMCMの配線層の絶縁膜として期待されているフッ素系樹脂膜の形成方法を提供することを目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記した課題は、本発明によれば、基板上に感光性樹脂膜を形成し、該感光性樹脂膜を露光し現像した後に、該感光性樹脂膜をフッ素ガス雰囲気中に曝す方法、または、基板上に感光性樹脂膜を形成し、該感光性樹脂膜を露光した後に、該感光性樹脂膜をフッ素ガス雰囲気中に曝し、続いて現像する方法、または、基板上に感光性樹脂膜を形成し、該感光性樹脂膜をフッ素ガス雰囲気中に曝した後に、該感光性樹脂膜を露光し現像する方法、または、基板上に高分子膜を形成した後に該高分子膜をフッ素ガス雰囲気中に曝し、続いてリソグラフィーにより該高分子膜をパターンニングする方法によって達成される。

【0006】これらの方法において、感光性樹脂膜または高分子膜はC-H結合や炭素不飽和結合を含むものが好ましく、スピンコートまたはスプレーコートのほかプラズマ重合により形成してもよい。樹脂膜のフッ素化は、樹脂膜の基板との密着性を害さない範囲で樹脂膜を実質的にフッ素化することが好ましい。

## 【0007】

【作用】本発明によれば、溶媒に溶解した感光性樹脂あるいは非感光性樹脂をスピンコートあるいはスプレーコートにより塗布することによって薄膜を形成し、続いて該感光性樹脂あるいは非感光性樹脂をフッ素ガス雰囲気中に曝すことによりC-H結合をC-F結合に置換し、炭素不飽和結合にフッ素を付加するので薄膜化したフッ素樹脂を得ることができる。感光性樹脂の場合はその感光性を利用してそのまま非感光性樹脂の場合にはリソグラフィー法により、これらのフッ素系樹脂膜をパターンニングする。

【0008】また、プラズマ重合によって形成した薄膜を、フッ素ガス雰囲気中に曝すので膜中に残留する炭素ラジカルや炭素不飽和二重結合をフッ素化することができ、工業的に合成されているP-TFEなどと同等の誘電率と耐熱性を有するフッ素樹脂膜を得ることが出来る。

【0009】

【実施例】＜第1の実施例＞Siとフッ素ガスとの反応を防ぐためにSi基板の表面と裏面にスパッタリングによりAlを1μm成膜し、これを基板とした（以後第2、3、4の実施例においても同様の基板を用いる）。該基板上にOMR（東京応化製の環化ゴムレジスト）を1μm厚になるようにスピンコートし、次に100℃で1分間ベーキングした。次に該基板を室温、大気圧下において、窒素で希釈した5%濃度のフッ素ガス雰囲気中20分、10%濃度のフッ素ガス雰囲気中20分、30%濃度のフッ素ガス雰囲気中60分間曝してフッ素化を行った。少しずつフッ素濃度を高めたのは、高い濃度のフッ素ガスを用いると反応による発熱が激しく樹脂が分解してしまうためである。

【0010】フッ素処理前後のOMRの化学反応式を図1に例示した。OMRは1,4-シスイソブレンユニットの何割かを環化させたレジストであり、1,4-シスイソブレン構造とそれが環化した構造から成っている。フッ素化反応によって、C-H結合をC-F結合に置換し、不飽和結合にフッ素を付加させることが出来る。フッ素化反応は赤外吸収（IR）スペクトルによって確認することが出来る。IRスペクトルにおいて、2930 $\text{cm}^{-1}$ 付近に見られるC-H結合に基づく吸収が上記のフッ素処理によって消失し、代わって1250 $\text{cm}^{-1}$ 付近にC-F結合に基づく吸収が見られた。

【0011】フッ素化した膜の比誘電率は1MHzにおいて2.2であり、P-TFEと同等であった。また、フッ素処理したOMRを大気中において400℃、10分間加熱したが、加熱前後の膜厚の変化、及びIRスペクトルの変化（C-F結合に基づくスペクトル強度の減少）は見られなかった。このことから、耐熱性もP-TFEと同程度に向上していることが分かった。

【0012】以上の結果から、OMRをフッ素化することによって工業的に合成されているP-TFEと同等の特性が得られることが分かった。ここでは、OMRを用いたが、この様な環化ゴムレジストに限らず他の炭化水素系の樹脂例えば、スチレン系樹脂、メチルメタクリレート系樹脂などをフッ素化して耐熱性を向上させ、誘電率を低下させることが出来る。フッ素処理時間や濃度は樹脂の種類によって変化することを付け加えておく。

【0013】＜第2の実施例＞第2の実施例を図2を用いて説明する。本実施例は、半導体装置における多層配線の形成に関するものである。同図（a）に示した様

に、第1の実施例において用いた基板と同様の基板1に感光性レジストOMR2を1μm厚になるようにスピンコート（勿論スプレーコートでも良い）し、100℃で1分間ベーキングを行った。

【0014】同図（b）に示した様に、OMR2を第1の実施例と同様のフッ素処理を行い第1の絶縁膜3を形成した。同図（c）に示した様に、スパッタリングによりAlを0.6μm厚で堆積し、リソグラフィーによりパターンニングを行って、第1のAl配線4を形成した。第1の絶縁膜3とAlとの密着性を向上させるためにAlを堆積する前に第1の絶縁膜3をArでスパッタリングしても良い。

【0015】同図（d）に示した様に、OMR5を1μm厚になるようにスピンコートし、100℃で1分間ベーキングを行った。同図（e）に示した様に、マスクパターンを用いて、OMR5を露光し、現像を行った。現像により開孔した部分がビアホール6であり、その直径は1.0μmある。

【0016】同図（f）に示した様に、第1の実施例と同様のフッ素処理条件によってフッ素化反応を行い第2の絶縁膜7を得た。フッ素処理によってビアホール6底に露出したAl配線層が約30Åフッ素化されて、AlF8が形成された。同図（g）に示した様に、AlF8をArでスパッタリングして除去し、スパッタリングによりAlを0.6μm堆積し、リソグラフィーによりパターンニングを行い、第2のAl配線9を形成した。

【0017】ここでは、絶縁材料としてOMRを用いたが、分子中にC-H結合や炭素不飽和結合を有するものであればスチレン系樹脂、メチルメタクリレート系樹脂、などを用いても良い。また、MCMにおける多層配線の形成においても、基本的には第2の実施例を適用することが出来る。第1のAl配線4をフッ素ガス雰囲気中の直接曝したくない場合には、露光後にフッ素化反応を行い続いて現像を行うか、フッ素化反応を行った後に露光し現像を行っても良い。

＜第3の実施例＞上述した様に、プラズマ重合膜は膜中に炭素の不飽和結合や炭素ラジカルが多く残留しているため、この方法によりP-TFEなどの合成が試みられているが、工業的に合成されているP-TFEよりも誘電率及び耐熱性の点において劣っている。そこで、プラズマ重合によって重合したP-TFE（以後、PP-TFEとする）をフッ素処理して膜中に残留する炭素の不飽和二重結合や炭素ラジカルを除去を行った。

【0018】PP-TFEの成膜条件を表1にまとめた。成膜後、窒素で希釈した5%濃度のフッ素ガス雰囲気中で60分間フッ素処理を行った。

【0019】

【表1】

## PP-TFE膜の成膜条件

反応装置：平行平板型プラズマ重合装置

系内圧力：0.1 Torr

RF (13.56 MHz) パワー：300 W

原料ガス： $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$  (テトラフルオロエチレン)

原料ガス流量：200 sccm

膜厚：1.0  $\mu\text{m}$  (成膜時間にして約5分)

基板：第1の実施例と同様の基板

【0020】膜中に残留する炭素ラジカル濃度は電子スピン共鳴 (ESR) によって、測定することが出来る。フッ素処理前後において、炭素ラジカル濃度の測定を行った結果、炭素ラジカル濃度が  $1.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  から  $1.2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  と約100分の1に低下することが分かった。また、炭素の不飽和結合の存在は、固体高分解能 $^{13}\text{C}$ -NMRにより知ることが出来る。ただし、この測定においては、フッ素照射デカップリング法を用いなければならぬ。不飽和結合のスペクトルは、テトラメチルシランを標準試料とした場合、120, 140, 160 PPM に現れる。これらのピーク面積の積分により、残留する不飽和結合の定量を行うことが出来る。フッ素処理前、膜中に不飽和結合が約35%残留していたが、フッ素処理によって、不飽和結合が5%以下に低下することが分かった。

【0021】該基板上に成膜したPP-TFE膜を400°Cで10分間、加熱し、加熱前後の膜厚の変化によりフッ素処理前後の耐熱性の変化を調べた。その結果、フッ素処理前のPP-TFE膜は、基板加熱後、1.0  $\mu\text{m}$  から0.20  $\mu\text{m}$  にまで減少したのに対し、フッ素処理したものは加熱後、0.95  $\mu\text{m}$  と僅かな減少しか起こらなかった。この程度の膜減り量であれば、半導体装置の製造プロセス及び、MCMの製造プロセスにおいては問題もない。

【0022】フッ素処理前後のPP-TFEについて、1MHzにおいて誘電率の測定も行った。その結果、フッ素処理によって、誘電率が2.8から2.3にまで低下し、良好な値を得ることが出来た。第3の実施例においては、原料ガスにテトラフルオロエチレンを用いたが、一般式 $\text{C}_l\text{F}_m\text{H}_n$  ( $l=1\sim6$ ,  $m=0\sim14$ ,  $n=0\sim12$ ) で示される化合物を原料ガスとして用いた場合もフッ素処理によって耐熱性を高め、誘電率を低くすることができる。

【0023】<第4の実施例>図3を参照する。本実施例は、半導体装置における多層配線の形成に関するものである。同図(a)に示した様に、Si基板上1にプラズマ重合によりPP-TFE膜2'を1.0  $\mu\text{m}$  堆積した。このときの成膜条件は、第3の実施例と同様であ

る。

【0024】同図(b)に示した様に、窒素ガスで希釈した濃度5%のフッ素ガス雰囲気中にPP-TFE膜2を60分間曝し、フッ素化反応を行って、第1の絶縁膜3を形成した。同図(c)に示した様に、スパッタリングによりA1を0.6  $\mu\text{m}$  堆積し、リソグラフィーによりパターンニングして第1のA1配線4を形成した。

20 【0025】同図(d)に示した様に、再び、プラズマ重合によりPP-TFE膜5'を1.0  $\mu\text{m}$  堆積した。成膜条件は第3の実施例と同様である。同図(e)に示した様に、同図(b)と同様のフッ素化反応を行うことによって、第2の絶縁膜6を形成した。同図(f)に示した様に、リソグラフィーによるパターンニングによって、ビアホール7を開孔した。第2の絶縁膜6のエッチングには、 $\text{CF}_4$  と  $\text{O}_2$  の混合ガスを用いた。

30 【0026】同図(g)に示した様に、スパッタリングによりA1を0.6  $\mu\text{m}$  堆積し、リソグラフィーによりパターンニングして第2のA1配線9を形成した。ここでは、原料ガスにテトラフルオロエチレンを用いたが、一般式 $\text{C}_l\text{F}_m\text{H}_n$  ( $l=1\sim6$ ,  $m=0\sim14$ ,  $n=0\sim12$ ) で示される化合物を原料ガスとして用いても良い。また、MCMにおける多層配線の形成においても、基本的には第4の実施例を適用することが出来る。

【0027】

40 【発明の効果】以上説明した様に、本発明によれば、基板上にC-H結合を含む樹脂を塗布した後に、フッ素ガス雰囲気中に基板を曝してフッ素化反応を行うので、基板と樹脂の界面に僅かに残留するC-H結合によって、基板との密着性の向上が図られ、得られた膜は通常のPP-TFEと同等の誘電特性、耐熱性を得ることが出来、一方、プラズマ重合により成膜したPP-TFEにおいては、成膜後にフッ素ガス雰囲気中に曝することにより、フッ素化反応を行い膜中に残留する炭素の不飽和結合や炭素ラジカルの低減することが出来るので、誘電特性、耐熱性を向上させることが出来るので、半導体装置における配線層の絶縁膜やMCMの絶縁膜として用いることが可能となり、高速化及び高集積化を図ることが出来る。

50 【図面の簡単な説明】

【図1】感光性樹脂のフッ素化の模式的化学反応式を図す。

【図2】第2の実施例の多層配線の形成工程を示す。

【図3】第4の実施例の多層配線の形成工程を示す。

【符号の説明】

1…基板

2…レジスト

2'…PP-TFE膜

\* 3…第1の絶縁膜

4…第1のAl配線

5…レジスト

5'…PP-TFE膜

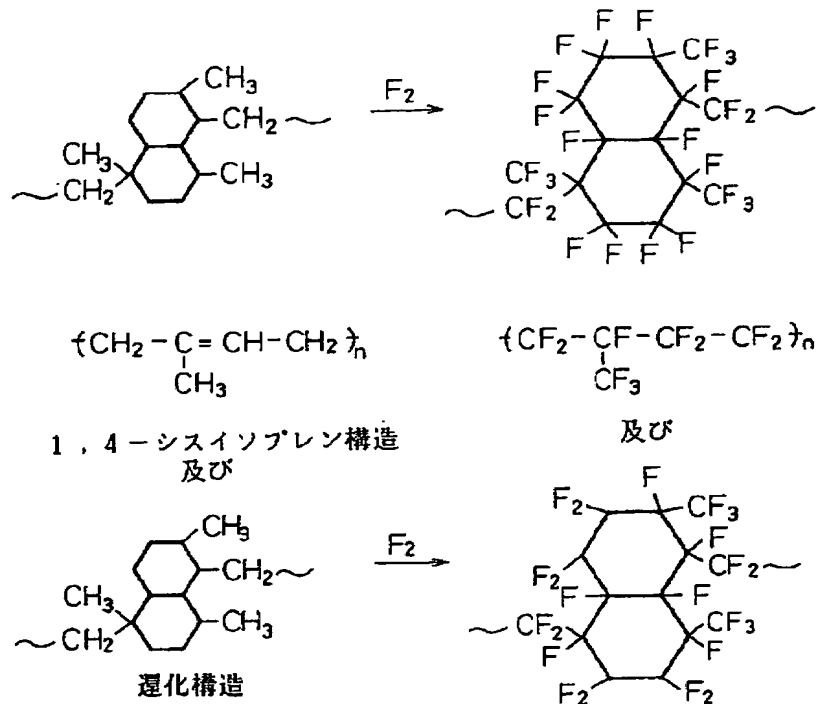
6…ビアホール

7…第2の絶縁膜

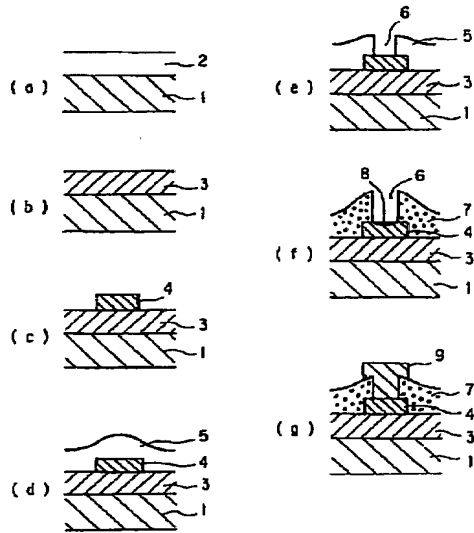
8…AlF

\* 9…第2のAl配線層

【図1】



【図2】



【図3】

